

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月28日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-346465

[ST. 10/C]:

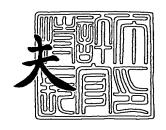
[JP2002-346465]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社ササクラシャープ株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月 8日





【書類名】 特許願

【整理番号】 P1598

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C02F 01/04

C02F 01/46

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】 水谷 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】 前田 光男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】 向田 民人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】 西村 靖史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】 塩見 裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】 原田 康二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目7番32号 株式会社

ササクラ内

【氏名】

谷本 佳夫

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県天理市櫟本町2613番地の1 シャープ株式会

社内

【氏名】

村谷 利明

【特許出願人】

【識別番号】

000143972

【氏名又は名称】 株式会社ササクラ

【代表者】

笹倉 敏彦

【特許出願人】

【識別番号】

000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代表者】

町田 勝彦

【代理人】

【識別番号】

100099782

【弁理士】

【氏名又は名称】 景山 憲二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

068181

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9301070

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

フッ酸排水処理方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理方法において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離する第1濃縮工程と、前記フッ酸含有蒸気を凝縮させる凝縮工程と、該凝縮工程中に水溶性の高い塩を生成させるアルカリを加えて前記フッ酸含有蒸気が中和液になるように中和する中和工程と、前記中和液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された中和塩濃縮液を生成させる第2濃縮工程と、イオン交換によって前記中和塩濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される脱塩水とに分離する分離工程と、を有することを特徴とするフッ酸排水処理方法。

【請求項2】 前記第1濃縮工程は、前記蒸発させて濃縮するときに用いられる装置に前記フッ酸排水を供給しつつ蒸発させて濃縮する前濃縮工程と前記フッ酸排水の前記装置への供給を停止して蒸発させて濃縮する後濃縮工程とを有することを特徴とする請求項1に記載のフッ酸排水濃縮方法。

【請求項3】 希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理装置において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離可能にする第1濃縮装置と、前記フッ酸含有蒸気を凝縮可能にする凝縮装置と、該凝縮装置が使用されるときに水溶性の高い塩を生成させるアルカリを加えて前記フッ酸含有蒸気が中和液になるように中和可能にする中和装置と、前記中和液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された中和塩濃縮液を生成可能にする第2濃縮装置と、イオン交換によって前記中和塩濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される脱塩水とに分離可能にする分離装置と、を有することを特徴とするフッ酸排水処理装置。

【請求項4】 前記第1濃縮装置は前記フッ酸排水が入れられて液として溜

められる容器と前記液を前記容器から取り出して加熱して前記容器に戻す循環加 熱系とを備えたフラッシュ式蒸発濃縮装置であることを特徴とする請求項3に記載のフッ酸排水処理装置。

【請求項5】 希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理 方法において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離する第1濃縮工程と、前記フッ酸含有蒸気を取り入れて水と接触させて前記フッ酸含有蒸気中のフッ酸の大部分を前記水に含ませた大部分フッ酸含有水であって前記第1濃縮工程で再び蒸発されて濃縮される大部分フッ酸含有水と前記大部分の残りである一部分を含有した一部分フッ酸含有蒸気とを生成させる水接触工程と、前記一部分フッ酸含有蒸気を取り入れてアルカリと接触させて前記一部分が前記アルカリで中和された一部分フッ酸中和塩と前記一部分が分離された脱フッ酸蒸気とを生成させるアルカリ接触工程と、前記脱フッ酸蒸気を脱フッ酸液に凝縮させる凝縮工程と、前記脱フッ酸液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された一部分フッ酸中和塩濃縮液を生成させる第2濃縮工程と、イオン交換によって前記一部分フッ酸中和塩濃縮液を希薄フッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される脱塩水とに分離する分離工程と、を有することを特徴とするフッ酸排水処理方法。

【請求項6】 希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理装置において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離可能にする第1濃縮装置と、前記フッ酸含有蒸気を取り入れて水と接触させて前記フッ酸含有蒸気中のフッ酸の大部分を前記水に含ませた大部分フッ酸含有水であって前記第1濃縮装置で再び蒸発されて濃縮される大部分フッ酸含有水と前記大部分の残りである一部分を含有した一部分フッ酸含有蒸気とを生成可能にする水接触装置と、前記一部分フッ酸含有蒸気を取り入れてアルカリと接触させて前記一部分が前記アルカリで中和された一部分フッ酸中和塩と前記一部分が分離された脱フッ酸蒸気とを生じさせるアルカリ接触装置と

、前記脱フッ酸蒸気を脱フッ酸液に凝縮可能にする凝縮装置と、前記脱フッ酸液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された一部分フッ酸中和塩濃縮液を生成可能にする第2濃縮装置と、イオン交換によって前記一部分フッ酸中和塩濃縮液を希薄フッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮装置に戻される脱塩水とに分離可能にする分離装置と、を有することを特徴とするフッ酸排水処理装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理方法 及び装置に関し、特に半導体等の電子部品の製造工程中の洗浄に使用したフッ酸 排水の処理回収技術として好都合に利用される。

 $[0\ 0\ 0\ 2]$

【従来の技術】

フッ酸排水は、通常、消石灰である水酸化カルシウムでフッ酸を中和して不溶性のフッ化カルシウムにして、これを水酸化カルシウムと共に沈殿させ、汚泥として排水から分離する方法で処理されていた。しかしながら、この方法では、過剰に水酸化カルシウムを加える必要があり、汚泥が多量に発生し、これを脱水して乾燥させた後埋め立て処理するするため、多量の廃棄物が発生すると共に、資源の再利用ができないという問題があった。又、このような処理方法によれば、フッ化カルシウムを含んだ懸濁水からフッ化カルシウムを分離するために沈殿操作や脱水操作が必要になり、そのために広いスペースを占める大型の設備が必要になるという問題もあった。更に、処理後の排水中に15~20pmのフッ素が残留するという問題もあった。

[0003]

近年、この問題を解決する方法として、必要なだけの水酸化カルシウムを添加 してフッ化カルシウムの晶析にして再利用する方法等が提案されている。これら の方法によれば、汚泥は発生しないが、再利用可能にするために固形のフッ化カ ルシウムの純度を確保するのが容易でないと共に、固形物の乾燥のための大きな 装置が必要になったり、その充填材の交換の手間や費用が発生し、更に資源の再利用もできないというという問題がある。しかも、処理後の排水中にはなお15~20ppmのフッ酸が残留するという問題も解決されていない。

[0004]

このような処理方法に対して、フッ酸排水を苛性ソーダ水溶液や苛性カリ水溶液のようなアルカリ性水溶液で中和した後蒸発濃縮して蒸留水を回収するフッ酸含有排水の処理方法が提案されている(例えば特許文献1参照。)。この方法によれば、フッ酸排水が濃縮水になって大幅に減量されるので、これに化学当量の消石灰を添加することにより、後処理を効率的に実施できるとされている。しかしながら、このように処理方法でも、相当量のフッ化カルシウムの廃棄物が発生するという問題は解決されていない。

[0005]

【特許文献1】

特開平9-271785号公報

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は従来技術における上記問題を解決し、殆ど廃棄物を発生させることなく、小型の装置で運転コストが低く、フッ酸含有排水中のフッ酸を回収して有効に再利用でき、環境保全に最適なフッ酸排水処理方法及び装置を提供することを課題とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するために、請求項1の発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理方法において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離する第1濃縮工程と、前記フッ酸含有蒸気を凝縮させる凝縮工程と、該凝縮工程中に水溶性の高い塩を生成させるアルカリを加えて前記フッ酸含有蒸気が中和液になるように中和する中和工程と、前記中和液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された中和塩濃縮液を生成させる第2濃縮工程

と、イオン交換によって前記中和塩濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される脱塩水とに分離する分離工程と、を有することを特徴とする。

[0008]

請求項2の発明は、上記に加えて、前記第1濃縮工程は、前記蒸発させて濃縮するときに用いられる装置に前記フッ酸排水を供給しつつ蒸発させて濃縮する前濃縮工程と前記フッ酸排水の前記装置への供給を停止して蒸発させて濃縮する後濃縮工程とを有することを特徴とする。

[0009]

請求項3の発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水 処理装置において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離可能にする第1濃縮装置と、前記フッ酸含有蒸気を凝縮可能にする凝縮装置と、該凝縮装置が使用されるときに水溶性の高い塩を生成させるアルカリを加えて前記フッ酸含有蒸気が中和液になるように中和可能にする中和装置と、前記中和液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された中和塩濃縮液を生成可能にする第2濃縮装置と、イオン交換によって前記中和塩濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される脱塩水とに分離可能にする分離装置と、を有することを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 0\]$

請求項4の発明は、上記に加えて、前記第1濃縮装置は前記フッ酸排水が入れられて液として溜められる容器と前記液を前記容器から取り出して加熱して前記容器に戻す循環加熱系とを備えたフラッシュ式蒸発濃縮装置であることを特徴とする。

[0011]

請求項5の発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水 処理方法において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液

とフッ酸含有蒸気とに分離する第1濃縮工程と、前記フッ酸含有蒸気を取り入れて水と接触させて前記フッ酸含有蒸気中のフッ酸の大部分を前記水に含ませた大部分フッ酸含有水であって前記第1濃縮工程で再び蒸発されて濃縮される大部分フッ酸含有水と前記大部分の残りである一部分を含有した一部分フッ酸含有蒸気を生成させる水接触工程と、前記一部分フッ酸含有蒸気を取り入れてアルカリと接触させて前記一部分が前記アルカリで中和された一部分フッ酸中和塩と前記一部分が分離された脱フッ酸蒸気とを生成させるアルカリ接触工程と、前記脱フッ酸蒸気を脱フッ酸液に凝縮させる凝縮工程と、前記脱フッ酸液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された一部分フッ酸中和塩濃縮液を生成させる第2濃縮工程と、イオン交換によって前記一部分フッ酸中和塩濃縮液を発薄フッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される脱塩水とに分離する分離工程と、を有することを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

請求項6の発明は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水 処理装置において、

前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離可能にする第1濃縮装置と、前記フッ酸含有蒸気を取り入れて水と接触させて前記フッ酸含有蒸気中のフッ酸の大部分を前記水に含ませた大部分フッ酸含有水であって前記第1濃縮装置で再び蒸発されて濃縮される大部分フッ酸含有水と前記大部分の残りである一部分を含有した一部分フッ酸含有蒸気とを生成可能にする水接触装置と、前記一部分フッ酸含有蒸気を取り入れてアルカリと接触させて前記一部分が前記アルカリで中和された一部分フッ酸中和塩と前記一部分が分離された脱フッ酸蒸気とを生じさせるアルカリ接触装置と、前記脱フッ酸蒸気を見フッ酸液に凝縮可能にする凝縮装置と、前記脱フッ酸液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された一部分フッ酸中和塩濃縮液を生成可能にする第2濃縮装置と、イオン交換によって前記一部分フッ酸中和塩濃縮液を希薄フッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水であって再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮装置に戻される脱塩水とに分離可能にする分離装置と、を有することを特徴とする。

[0013]

【発明の実施の形態】

図1は本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の一例を示す。

本装置は、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理する装置であり、第1濃縮装置1、凝縮装置2、中和装置3、第2濃縮装置4、分離装置6、等で構成されている。処理される希薄濃度のフッ酸排水としては、例えば、電子部品の製造工程でシリコンの酸化皮膜等を除去するための洗浄工程に使用された後のフッ酸排水であってこの分野で希薄フッ酸とされている重量濃度wt%が1%(以下単に「濃度1%」というように表現する)程度以下のものが対象になる。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

第1濃縮装置1には、フッ酸排水供給装置7からフッ酸排水が供給される。フッ酸排水供給装置7は、本例では、電子部品製造工場等から導設されたフッ酸排水供給系71、原液タンク72、原液ポンプ73、等で構成されている。

[0015]

第1濃縮装置1は、前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度として例えば10%に濃縮されたフッ酸濃縮液と0.2%程度のフッ酸を含有するフッ酸含有蒸気とに分離可能にする装置である。そして本例では、フッ酸排水が入れられて液として溜められる容器である缶体11、溜められた液を缶体11から取り出して加熱して缶体11に戻す循環加熱系を構成する循環ポンプ12、加熱器13、前記フッ酸濃縮液を最終濃縮液として取り出し可能にする再生フッ酸水系14、等を備えたフラッシュ式蒸発濃縮装置になっている。符号15は循環液の散布ノズルである。

[0016]

このようなフラッシュ式蒸発濃縮装置を用いると、高濃度まで濃縮するときに強い腐食性を持つフッ酸の蒸発環境に対して、蒸発濃縮部分を主として単なる缶体からなる簡単な構造にしてその内面をフッ素樹脂ライニングし、蒸発管に相当する加熱器の加熱管としてフッ素樹脂や不浸透黒鉛等を使用することにより、十分な耐蝕性を備えた装置にすることができる。

[0017]

凝縮装置 2 は、第 1 濃縮装置 1 から蒸発した前記 0.2%程度のフッ酸含有蒸気を取り入れて凝縮させて送出可能にする装置であり、内部が真空にされてその中に蒸気が入れられ、その凝縮液が取り出されるように構成された凝縮器 2 1、真空を形成させるための真空ポンプ 2 2、凝縮液を送出する凝縮液ポンプ 2 3、等で構成されている。凝縮器 2 1 には冷却水管 2 1 a が導設される。冷却水としては、図示しない冷却塔等で冷却された工業用水や冷凍装置で冷却された冷水(チラー水)等が使用される。

[0018]

中和装置3は、凝縮装置2が使用されるときに、水溶性の高い塩を生成させるアルカリとして、水酸化カリウム(KOH)や水酸化ナトリウム(NaOH)等のうち本例ではKOHを加えてフッ酸含有蒸気が中和液であるフッ化カリウム水溶液(以下「KF液」という)になるように中和可能にする装置であり、KOH溶解タンク31、供給配管系32等で構成されている。

[0019]

供給配管系32は、本例では凝縮装置2のうちフッ酸を含有する水蒸気を供給する蒸気管24に接続されているが、図において二点鎖線で示すように、凝縮器21の胴体部分や凝縮水の出口管25又は第2濃縮装置4の本体部分41に直接結合されてもよい。

[0020]

第2濃縮装置4は、KF液を蒸発させて濃縮することによって濃縮された中和 塩濃縮液である濃縮KF液を生成可能にする装置であり、前記本体部分41、加 熱蒸気室42、加熱管43、凝縮水室44、エゼクタ45aを備えた加熱蒸気系 45、濃縮液を溜める濃縮液溜部46、本例では別体になっている凝縮器47、 その真空ポンプ48、蒸留水ポンプ49、冷却水系50、加熱蒸気ドレン系51 、濃縮液循環ポンプ52を含む濃縮液循環系53、濃縮液送出系54、濃縮液送 出ポンプ55、等で構成されている。

[0021]

この場合、上記の如くフッ酸が中和されていると共に、濃縮前のフッ酸の濃度 が十分低くなっているため、第1濃縮装置に対するような腐食の問題が発生しな い。その結果、蒸発管になる加熱管 4 3 にも通常の材料であるステンレス鋼管を使用した加熱管型の装置の使用が可能になる。なお、本例の第 2 濃縮装置 4 は減圧水平管単効蒸気加熱式の装置であるが、多重効用式や蒸気圧縮式等の高効率の蒸発濃縮装置を使用することも可能である。

[0022]

分離装置 6 は、イオン交換によって濃縮 K F 液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水とに分離可能にする装置であり、処理されるべき濃縮 K F 液が流される中和塩室 6 1 を形成するように配置された一対のアニオン交換膜 6 2 及びカチオン交換膜 6 3、これらの膜に対向して配設されたカチオン型バイポーラ膜 6 4 及びアニオン型バイポーラ膜 6 5、等を備えた 3 室式バイポーラ膜分離装置である。

[0023]

分離装置 6 には、前記フッ酸含有水及びアルカリ含有水をそれぞれ回収フッ酸水及び中和用のアルカリである K O H として回収するための回収系 6 6 及び 6 7が導設されている。回収フッ酸水は、かなり濃度が高くなっていると共に小量であるため、通常工場等の内外で利用されるので、回収系 6 6 はその利用手段に応じて適当な場所まで導設される。なお、図において二点鎖線で示すように、戻りフッ酸系 7 4 を設けて、必要に応じて戻りフッ酸水として原液タンク 7 2 に戻して再処理するようにしてもよい。そのようにすれば、回収フッ酸水の当面の利用手段がない場合等にも、不要物を全く発生させることなく希薄フッ酸水を処理することができる。

[0024]

回収系67はKOHタンク31に接続されて再利用される。又、希薄になった 脱塩水を取り出す脱塩水取り出し系68を設けて、脱塩水を再び蒸発させて濃縮 するように第2濃縮装置4の本体部分41に接続している。発生した酸素及び水 素は直接又は配管系を介して大気中に放出される。なお、図1では分離装置6を 仮に1基だけ示しているが、通常このような装置が複数組設けられる。

[0025]

上記のイオン交換操作では、少なくとも水素イオンを発生させる側に純水を供

給し、この純水をバイポーラ膜を透過させて前記水素イオンを発生させればよいが、本例では、上記の如くカチオン型及びアニオン型のバイポーラ膜 6 4 、 6 5 によって後述するようにH+及びOH-を発生させている。

[0026]

以上のようなフッ酸排水処理装置において、図1では詳細図示を省略しているが、電気系統、手動弁や自動弁を含む装備品、運転操作装置等の通常の設備が必要に応じて設けられる。そして本装置は、自動運転や手動運転等、使用目的に適合した運転操作が可能なように構成される。

[0027]

図2は、本発明を適用したフッ酸排水処理方法の一例を示す。

フッ酸排水処理方法は、図1に示すような装置を用いて希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理する方法であり、基本的に第1濃縮工程A、凝縮工程B、中和工程C、第2濃縮工程D及び分離工程Eで構成されている。

[0028]

濃縮工程Aでは、前記フッ酸排水を蒸発させて濃縮し目的とする濃度として例えば14%に濃縮されたフッ酸濃縮液と0.2%程度のフッ酸を含有するフッ酸含有蒸気とに分離する。処理されるべき原料液となるフッ酸排水としては、フッ酸排水供給系71から $0.5\sim1\%$ 程度の低濃度のものが供給される。

[0029]

フッ酸排水は、原液ポンプ73で第1濃縮装置1の缶体11に供給される。この原液供給では、缶体11内で原液を濃縮するために、最初に一定量の原液が張り込まれ、それ以後にはほぼ蒸発量に相当する量の原液が連続供給される。

[0030]

この場合、本例では、濃縮工程Aを、蒸発させて濃縮するときに用いられる装置である第1濃縮装置1に原液を供給しつつこれらを蒸発させて濃縮する主たる濃縮工程である前濃縮工程A₁ と、原液の第1濃縮装置1への供給を停止して蒸発させて濃縮する付加的濃縮工程である後濃縮工程A₂ とで構成されている。濃縮液の濃度検出は、循環される濃縮液の濃度を電気伝導度で検出する等の方法で行われる。なお工程A₁、A₂の管理は、濃度検出によって自動的に行われても

よい。このように後濃縮工程A₂ を付加して原液を供給することなく缶体11内の貯留液だけを蒸発濃縮すれば、目的とする最終濃度に短時間で容易に達成させることができる。

[0031]

フラッシュ式の第1濃縮装置1による蒸発濃縮操作は、ほぼ一定の真空度に圧力調整されている缶体11に貯留されほぼその真空度の飽和温度になっている原液を循環ポンプ12で取り出し、これを加熱器13で加熱昇温させて例えば5 $^{\circ}$ 程度の過飽和液にして散布ノズル15から放散させ、缶体11内で原液中のほぼ過飽和分を水蒸気として原液から分離させる操作である。

[0032]

この場合、フッ酸は比較的蒸発しやすいので、その量を少なくするために、できるだけ真空度を上げ、飽和温度で40℃程度に相当する0.0074MPa程度以下の低圧力にすることが望ましい。例えば器内の飽和温度を40℃にしても、前記の如く原液の約0.2%のフッ酸が水蒸気に随伴して出て行くことになる。

[0033]

凝縮工程Bでは、第1濃縮工程Aで蒸発させた0.2%のフッ酸を含有した蒸気を取り入れてこれらを凝縮させて送出する。そのため、真空ポンプ22を運転すると共に凝縮器21に冷却水を流し、器内を缶体11内の真空より少し高度の真空にし、缶体11から蒸気管24を介して水蒸気とフッ酸と缶体内に混入した空気とを凝縮器に流し、水蒸気とフッ酸を凝縮させて凝縮液ポンプ23で送出し、空気を真空ポンプ22で排出する。なお、凝縮器21内の圧力が第2濃縮装置4の本体41内の圧力より低いときには、凝縮液ポンプ23を省略することも可能である。

[0034]

中和工程Cでは、凝縮工程中に水溶性の高い塩を生成させるアルカリとしてK OHを加えてフッ酸含有蒸気が中和液になるように中和する。そのため、後述するように分離装置6で回収されたKOH及び不足分として補充されるKOHを溶解タンク31に入れて溶解し、これを蒸気系24から第2濃縮装置4の本体部分41までの何れかの部分に供給配管系32を介して注入する。

[0035]

この工程により、フッ酸含有蒸気が凝縮したときにこれを通常PH10程度までの中和液にする。中和液の塩であるフッ化カリウムKFは水によく溶解し、その飽和溶解度は30%以上である。この場合、中和されるフッ酸含有蒸気がフッ酸排水自体でなくそれから発生した蒸気でありフッ酸を少量含有したものであるため、これを中和するアルカリも少量になり、KFの濃度も例えば0.5%程度になる。

[0036]

そして、このようにフッ酸含有蒸気のフッ酸を中和することにより、次の第2 濃縮工程Dにおいて、フッ酸が蒸発して蒸留水中に混入するのをほぼ完全に防止 することができる。

[0037]

第2濃縮工程Dでは、蒸発させて濃縮することによってKF液から濃縮された中和塩濃縮液である濃縮KF液を生成させる。即ち、前記例では0.5%のKF液をその溶解度30%以下の濃度として十分余裕のある10~15%程度までの高濃度に濃縮する。このときの濃縮倍率は20~30倍である。この場合、上記の如くフッ酸が中和されていると共に、濃縮前のKFの濃度が十分低くなっているため、蒸気側に移行するHFは殆どなくなり、それに伴う腐食等の諸問題が解決されている。

[0038]

又、第2濃縮工程Dで濃縮時に発生する蒸気を凝縮させているので、高純度の蒸留水が得られ、これを純水として再利用することが可能になる。なお、濃縮液溜部46の底部の濃縮液は、適当な間隔では少量づつ排出され、不純物が一定以上溜まらないようにされる。

[0039]

このようにKFが濃縮されて十分減量されれば、濃縮液を従来技術のように消石灰で処理することも比較的容易になる。しかしその場合には、依然として相当量のスラッジが発生すると共に少量化されてはいるが混濁液も残存し、これらを廃棄処分する必要が生ずる。そのため本発明では、次に説明するように、濃縮さ

れた液を更にイオン交換操作によって処理するという特異な処理方法を採用している。

[0040]

分離工程Eでは、イオン交換によって濃縮KF液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水とに分離する。そのため、図1に示すような分離装置6により、バイポーラ膜64、65の部分に純水を供給しつつ、アニオン交換膜62とカチオン交換膜63とで囲まれた中和塩室61を通過するように濃縮KF液を供給する

[0041]

これにより、図3に示す如く、バイポーラ膜により水が解離されて水素イオン H+と水酸イオン〇Hーとが生成し、濃縮されているが中和されイオン結合になっているKFのF-及びK+がそれぞれアニオン交換膜62及びカチオン交換膜63を透過してH+及び〇Hーと結合し、酸液室及びアルカリ室でフッ酸HF液及び水酸化カリウムKOHからなるアルカリ液が生成し、中和塩室61では濃縮KF液が希薄KF液となって送出されることになる。

[0042]

これらの含有水は、それぞれHF及びKOHを高濃度に含有しているので、それぞれ再利用可能である。又、脱塩水である希薄KF液は再び蒸発させて濃縮するように前記第2濃縮工程に戻される。その結果、本発明のフッ酸排水処理方法によれば、廃棄物をほとんど発生させることなくフッ酸排水を処理することができる。

[0043]

発明者等は、実施例として、以上のようなフッ酸排水処理方法及び装置を用いて以下のような内容の実際に使用するフッ酸排水の処理設備を試作した。

〔実施例〕

フッ酸排水(原料液)処理量

:10,000 kg/日

同上濃度(重量wt%-以下同じ):1%

第1濃縮工程(装置)

原料液初期張り込み量

 $: 2,00 \ 0 \ kg$

ページ: 14/

原液連続供給時濃縮量 :500 kg/h

連続供給時間 : 16.5 h

連続供給停止後濃縮時間 : 2.5 h

器内飽和温度 :50℃ (圧力0.012 MPa)

循環液加熱温度(加熱器出口) :55℃

循環液量 : 50 m³/h

フッ酸 (HF) 濃度 (連続供給後) :5.2 %

HF濃度(最終濃縮後) : 14%

最終濃縮後フッ酸水量 : 560 kg

(凝縮工程)

発生蒸気量 (凝縮量) : 9,500 kg/日 (19 h)

発生蒸気(凝縮液)のフッ酸濃度 :0.2 %

中和工程(装置)

K O H 注入量 : 60 kg / 日

上記のうち補充KOH量:9.5 kg/日

中和液(希薄KF)量: 12,600 kg/日

希薄 K F 液濃度 : 0.61%

第2濃縮工程(装置)

中和液連続供給量 :529 kg/日

器内蒸発温度 : 70℃ (圧力0.031 MPa)

蒸発蒸気量(凝縮水量) : 499 kg/h

濃縮中和液(高濃度KF)排出量 :30 kg/h

濃縮KF液の濃度 : 10.4%

凝縮水のHF濃度 : 0.3 ppm

分離工程

分離 H F (回収フッ酸水) :50 kg/h

同上濃度 : 3.85%

分離 K O H 量 : 50 kg/h (450 kg/日)

分離KOH濃度 :11%

このフッ酸排水処理方法では、1日単位のパッチ処理が繰り返される。即ち、 図2に示す各工程を同時に連続して進行させ、1日のうち19時間第1濃縮工程 以下の工程を進める操作を行い、残りの時間で諸装置の発停、原液の初期張り込 み、濃縮されて回収される高濃度HF水の送出、濃縮装置底部に僅かに溜まって くる不純物の定期的な排出、等の作業を行う。

[0044]

そして、このようにして再生されたフッ酸水は、濃度が10%以上のものであるから、各種の産業用途として使用される。又、分離されたKOHは、中和用のアルカリとして再使用することができる。この場合、アルカリは分離装置6において約3,500ppmの濃度までフッ酸側に幾分拡散するが、これに対応するカリウムは1.6kg/日程度の少量であり、簡単に低コストで補充することができる。

[0045]

又、第2濃縮装置の凝縮器47で最終的に凝縮された水は、殆どフッ酸やその他の不純物を含まないので、分離装置6で使用する純水やその他の純水として再使用することができる。又、回収フッ酸水も小量で且つ利用可能な4%の濃度になっているので、そのまま他の適当な用途に供される。希薄KF液は第2濃縮装置で再濃縮される。

[0046]

従って、半導体製品等の電子部品の洗浄のために多量に使用されているフッ酸排水が、低濃度であるため、従来では廃棄物を多量に発生させる種々の方法で廃棄処分されていたのに対して、本発明を適用した装置によれば、完全なフッ酸排水の処理サイクルにより、廃棄物を出すことなく、フッ酸、アルカリ、純水等の原料資源を全て再使用することができる。そして、環境保護及び資源保護という重要な公益的要請に対して多大な貢献をすることができる。

$[0\ 0\ 4\ 7]$

図4及び図5は本発明を適用したフッ酸排水処理装置の他の例を示す。

本例の装置は、図1の装置に較べて、水接触装置及びアルカリ接触装置としての純水スクラバー8及びアルカリスクラバー9を有することとこれらの装置に関連した部分が相違している。

[0048]

純水スクラバー8は、第1濃縮装置1で蒸発させたフッ酸含有蒸気を取り入れて水である純水と接触させてフッ酸含有蒸気中のフッ酸の大部分として約62%を純水に含ませた大部分フッ酸含有水と大部分の残りである一部分として約38%を含有した一部分フッ酸含有蒸気とを生成可能にする装置であり、本例のものは、水噴射式になっていて、図1の装置のものと同じである蒸気管24、純水供給系になっている純水循環系81、そのための循環ポンプ82、純水補給系83、純水散布ノズル84、第1濃縮装置1で再び蒸発されて濃縮されるように大部分フッ酸含有水が排出されて第1濃縮装置1に導入される戻り処理水系85、一部分フッ酸含有蒸気を送出してアルカリスクラバー9に送る蒸気系86、これらが装着されたスクラバー本体87、等で構成されている簡単な構造の装置である

[0049]

この純水スクラバー8によれば、循環する過剰な純水がノズル84から放出され、微小水滴であるミストを多量に含む小水滴が本体87内に全体的に充満し、これらとフッ酸含有蒸気とが十分に接触してフッ酸含有蒸気の洗浄効果が生じ、その中のフッ酸蒸気の大部分が純水に溶解してフッ酸含有蒸気から除去される。そして、循環洗浄によりフッ酸の含有率が高くなった純水の一部分が第1濃縮装置に戻されて再び蒸発濃縮され、不足した純水が補給される。その結果、蒸発蒸気に随伴され後段に持ち越されるフッ酸を大幅に減少させ、フッ酸の回収率を良くすることができる。又、後段のアルカリスクラバー9以下の諸装置の負荷を減少させることができる。不足した純水は、本例では加熱蒸気ドレン系51から供給される。

[0050]

なお、処理される原液となる希薄フッ酸排水が微量のシリカを含んでいることがあり、これが第1濃縮装置1で珪フッ酸となって蒸発するが、これが純水と反応し、4HF+SiO2が4HF+SiF4+2H2O になる反応によってシリカとフッ酸とに分解し、後段に持ち越される蒸気中のシリカが大幅に除去され、アルカリスクラバー9以下の諸装置に対するシリカの悪影響を防止することができる。純水スクラバー

8では、シリカがスケールになるが、本例ではスクラバーをスプレー式の簡単の構造にしているので、スケールの問題は生じない。但し、水接触装置としては、本例のようなスプレー式のスクラバーに限らず、充填塔式やトレー式等の各種形式のスクラバーを使用することができる。

[0051]

アルカリスクラバー9は、大部分のフッ酸が除去された一部分フッ酸含有蒸気を取り入れてアルカリであるKOHと接触させて残留したフッ酸の一部分がKOHで中和された一部分フッ酸中和塩であるKF液と残留したフッ酸の一部分が分離された脱フッ酸蒸気として殆どフッ酸を含まない高純度蒸気とを生じさせる装置である。

[0052]

本例のアルカリスクラバー9も純水スクラバー8と同様の構造のものであり、前記蒸気系86、アルカリ供給系になっているアルカリ循環系91、そのための循環ポンプ92、アルカリ補給系93、アルカリ散布ノズル94、一部分フッ酸中和塩からなるKF液が排出されて更に処理されるように本例では濃縮液送出系54を経由して分離装置6に接続される送り処理水系95、脱フッ酸蒸気を送出して脱フッ酸液にするように凝縮装置2に送る脱フッ酸蒸気系96、これらが装着されたスクラバー本体97、等で構成された簡単な構造の装置である。符号98は後述するフィルタである。なお、送り処理水系95を第2濃縮装置4に接続し、KF液の濃度によっては必要に応じて更に濃縮されるようにしてもよい。

[0053]

このアルカリスクラバー9によれば、純水スクラバー8と同様の作用効果が生じ、一部分フッ酸含有蒸気が循環されるKOH液と十分に接触する洗浄効果が生じ、その中で一部分になって小量化されているフッ酸蒸気がKOH液に溶解して一部分フッ酸含有蒸気から除去されると共に中和塩であるKF液になり、循環されるKF液の一部分が第2濃縮装置に送られて蒸発濃縮され、不足したKOH液が分離装置6のKOHの回収系67から補給される。その結果、フッ酸を第2濃縮装置での腐食性のない中和塩にすることができる。そして、原液がシリカを含んでいる場合には、純水スクラバー8から持ち越された珪フッ酸は、KOHと反

応してシリコンフッ素カリ塩として沈殿し、後段への持ち越しが防止される。このシリコンフッ素カリ塩を除去するように、本例では前記の如くフィルタ 98 としてバグフィルタを設けている。

[0054]

なお、このアルカリスクラバー9により、蒸発側に随伴されるフッ酸は殆どなくなると共に、蒸気側にはKOH液のミストが混入するので、次の凝縮装置2の凝縮水がフッ酸を含んでいてもこのミストで中和されるので、図1に示す中和装置3は設けられない。但し、図において二点鎖線で示す如く、凝縮水にもKOH注入系10を予備的に設けるようにしてもよい。なお、アルカリ接触装置としては、本例のようなスプレー式のスクラバーに代えて他の構造のものを採用できることは純水スクラバーの場合と同様である。

[0055]

凝縮装置3、第2濃縮装置4及び分離装置6は図1のものと同様のものであるが、スクラバー8、9の追加装備によってそれぞれの装置で処理される対象物が上記の如く異なっている。そして、本例のフッ酸排水処理方法では、図2の方法に較べて、図6に示す如く、水接触工程である純水スクラバー洗浄工程F及びアルカリスクラバー洗浄工程Gを追加し、工程Gで中和工程Cが実施されるようにしている。

[0056]

発明者等は、他の実施例として、図4以下に示したフッ酸排水処理方法及び装置を用いて、以下のような内容の実際に使用するフッ酸排水の処理設備を試作した。

〔他の実施例〕

フッ酸排水 (原料液) 処理量 : 10,000 kg/日

同上濃度(重量wt%-以下同じ):1%

第1濃縮工程(装置)

原料液初期張り込み量 : 2,000 kg

原液連続供給時濃縮量 : 480 kg/h

連続供給時間 :17 h

ページ: 19/

連続供給停止後濃縮時間 : 2.3 h

器内飽和温度 :50℃ (圧力0.012 MPa)

循環液加熱温度(加熱器出口) :55℃

循環液量 : 75 m³/h

フッ酸(HF)濃度(連続供給後):5%

HF濃度(最終濃縮後) : 15%

最終濃縮後フッ酸水量 : 640 kg

純水スクラバー洗浄工程

第1濃縮工程への戻し量 : 160 kg/h

純水供給量 : 160 kg/h

アルカリスクラバー洗浄工程 (中和工程)

 KOH供給量
 : 150kg/日 (2N 濃度)

(凝縮工程)

発生蒸気量(凝縮量) : 12700 kg/日

凝縮液のKF濃度 : 0.14 %

第2濃縮工程(装置)

中和液連続供給量 :529 kg/日

器内蒸発温度 : 70℃ (圧力0.031 MPa)

蒸発蒸気量(凝縮水量) :522 kg/h

濃縮中和液(高濃度KF)排出量 :180 kg/日

濃縮KF液の濃度 :10%

凝縮水のHF濃度 : 0.3 ppm

分離工程

分離HF(回収フッ酸水) : 130 kg/日×4%

分離KOH量 : 130 kg/日×11%

このフッ酸排水処理方法においても、前実施例と同様の処理が行われる。そして、同じフッ酸排水を処理して、最終濃縮フッ酸水として15%の高濃度のものが前実施例より多い640 kg/h 得られた。従って、この他の実施例の装置によっても、図1の実施例の装置と同等以上の作用効果を得ることができる。

ページ: 20/

[0057]

【発明の効果】

以上の如く本発明によれば、請求項1の発明においては、希薄濃度のフッ酸を含むフッ酸排水を処理するフッ酸排水処理方法が、まず第1濃縮工程及び凝縮工程において、フッ酸排水からなる濃縮対象の原水を蒸発させて濃縮し、目的とする濃度に濃縮されたフッ酸濃縮液とフッ酸含有蒸気とに分離し、フッ酸含有蒸気を凝縮させるので、フッ酸濃縮液を例えばステンレス鋼の表面処理用等の目的に合わせて再使用できると共に、蒸発しやすいフッ酸を分離して凝縮させ、凝縮したフッ酸もその後の処理によりフッ酸水として回収することが可能になる。その結果、フッ酸を回収して再利用することが可能になる。

[0058]

次に中和工程では、凝縮工程中に水溶性の高い塩を生成させるアルカリを加えてフッ酸含有蒸気が中和液になるように中和するので、次の第2濃縮工程で蒸発・凝縮させる水へのフッ酸の混入を十分抑制することができる。そしてこの場合、フッ酸排水をそのまま中和するのでなく、一度蒸発濃縮したときに蒸気側に随行した少量のフッ酸だけを中和するので、次の第2濃縮工程では、フッ酸が水蒸気側へ蒸発して蒸留水中に混入するのをほぼ完全に防止し、フッ酸を濃縮される中和液内に残留させてほぼ完全に回収することができる。又、フッ酸を中和するためのアルカリを十分少量にすることができる。

[0059]

第2濃縮工程では、中和液を蒸発させて濃縮することによって中和塩濃縮液を 生成させるので、塩としてイオン結合で含有しているフッ酸及びアルカリを高濃 度にして、これらを回収して再使用可能にすることができる。又、フッ酸がほぼ 完全に除去された凝縮水を純水として再利用することができる。

[0060]

そして分離工程では、イオン交換によって中和塩濃縮液をフッ酸含有水とアルカリ含有水と脱塩水とに分離するので、それぞれを、回収フッ酸水とアルカリと第2濃縮工程に戻される戻り液として、再使用したり再処理することが可能になる。

[0061]

回収フッ酸水は、第2濃縮工程で濃縮されて再使用可能な濃度にされているので、通常そのまま適当な用途に再利用される。又、直ちに適当な用途がないような場合には、再生処理されるべきフッ酸排水と共に第1濃縮工程で再度濃縮処理されてもよい。即ち、この回収フッ酸水が直接フッ酸水としての再利用が難しい場合でも、第1工程でのフッ酸排水の濃縮を利用して、これと共に再濃縮処理することにより、比較的少量のフッ酸も廃棄することがなくなる。その結果、前記の如くフッ酸排水からフッ酸をほぼ完全に回収することができる。

[0062]

又、アルカリ含有水は、第2濃縮工程で濃度が高くなった中和塩濃縮液から分離されたものであるので、これを中和工程で使用するアルカリとして再利用することができ、通常そのようにされる。この場合、中和用アルカリとしては、蒸気側に移行するアルカリ分が不足することになるが、その量は僅かであるため、容易に低コストで補充することができる。なお、このアルカリ含有水を他の用途に使用することも可能である。

[0063]

更に、フッ酸とアルカリとが除去された脱塩水を第2濃縮工程に戻される戻り液として再び蒸発させて濃縮するように処理するので、結局、直接廃棄されるものを無くすることができる。この場合、第1及び第2濃縮工程で使用される濃縮装置の濃縮液の入れられる部分にゴミ等の不純物が溜まることになるが、これらはごく僅かな量であり、その処分は極めて容易であり、又、フッ酸やアルカリや水等の資源を廃棄することにはならない。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

以上のように、請求項1の発明によれば、完全に仕組まれたフッ酸排水の回収 サイクルにより、濃度が低いために従来では廃棄され再使用されていなかった電 子部品等の洗浄後のフッ酸排水の再使用を可能とし、そのようなフッ酸を使用し た洗浄工程における運転コストを下げると共に、省資源及び廃棄物の発生防止と いう公益的目的に寄与することができる。

[0065]

請求項2の発明においては、第1濃縮工程が、蒸発させて濃縮するときに用いられる装置にフッ酸排水からなる原液を供給しつつ蒸発させて濃縮する前濃縮工程と、装置への原液の供給を停止して蒸発させて濃縮する後濃縮工程とを有するので、後濃縮工程では、原液を供給しないで濃縮するため、目的とするフッ酸水の最終濃度を容易に短時間で達成することができる。

[0066]

請求項3の発明においては、フッ酸排水処理装置が、所定の構成を備えた第1 濃縮装置と凝縮装置と中和装置と第2濃縮装置と分離装置とを有するので、それ ぞれ請求項1の第1濃縮工程と凝縮工程と中和工程と第2濃縮工程と分離工程と を有するフッ酸排水処理方法を実施することができ、フッ酸排水の再使用を可能 とし、フッ酸を使用した洗浄工程における運転コストを下げると共に、省資源及 び廃棄物の発生防止という公益的目的に寄与することができる。又、このような フッ酸排水処理装置は2台の蒸発濃縮装置が主体となるものであるから、小型で あり、工場等において設置スペースを節約することができる。

[0067]

請求項4の発明においては、第1濃縮装置を、原液が溜められる容器とこの溜められた原液を容器から取り出して加熱して容器に戻す循環加熱系とを備えたフラッシュ式蒸発濃縮装置にするので、高濃度まで濃縮するときに強い腐食性を持つフッ酸の蒸発環境に対して、蒸発濃縮部分を主として単なる容器からなる簡単な構造にすることにより、容器の内面と加熱器の加熱管だけに高級な材料であるフッ素樹脂ライニングや不浸透黒鉛等を使用すればよいので、装置を低価額のものにすることができる。

[0068]

請求項5又は6の発明においては、請求項1又は3の発明に加えて、所定の構成を備えた水接触工程又は装置とアルカリ接触工程又は装置とを設けているので、それぞれの工程又は装置において接触洗浄効果が生じて、フッ酸含有蒸気中に持ち込まれたフッ酸の大部分を水に溶解させ、第1濃縮工程又は装置に送って再蒸発濃縮させ、フッ酸回収量を多くすると共に、フッ酸の一部分をアルカリで中和することができる。その結果、請求項1又は3の発明と同等の作用効果が得ら

れると共に、フッ酸回収量を更に多くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の一例を示す説明図である。

【図2】

本発明を適用したフッ酸排水処理方法の基本構成を示す説明図である。

【図3】

上記装置及び方法におけるイオン交換操作の説明図である。

【図4】

本発明を適用したフッ酸排水処理装置の全体構成の他の例を示す説明図である

【図5】

上記の純水スクラバー及びアルカリスクラバー部分の構造を示す説明図である

【図6】

本発明を適用したフッ酸排水処理方法の他の例の基本構成を示す説明図である

【符号の説明】

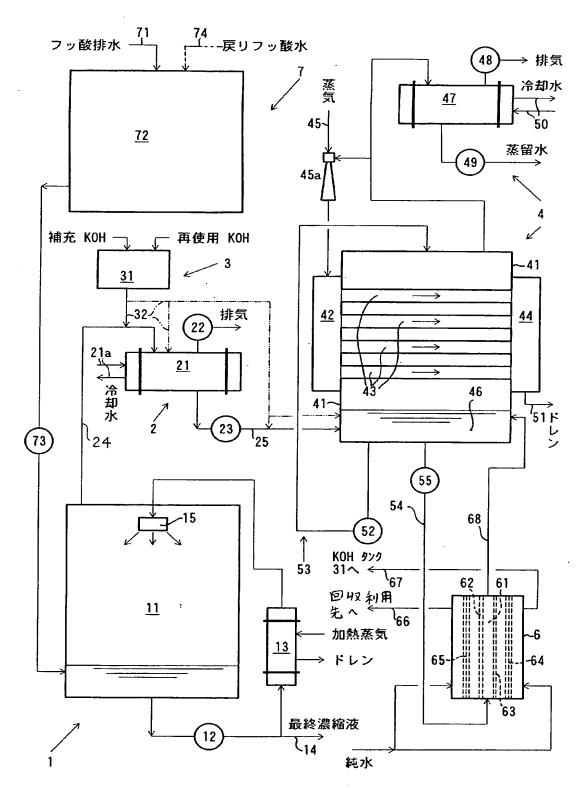
1	第1濃縮装置
2	凝縮装置
3	中和装置
4	第2濃縮装置
6	分離装置
8	純水スクラバー(水接触装置)
9	アルカリスクラバー(アルカリ接触装置)
1 1	缶体(容器)
1 2	循環ポンプ (循環加熱系)
1 3	加熱器(循環加熱系)
A	第1濃縮工程

G アルカリスクラバー洗浄工程(アルカリ接触工程)

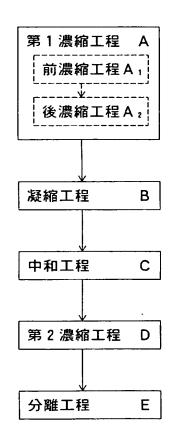
【書類名】

図面

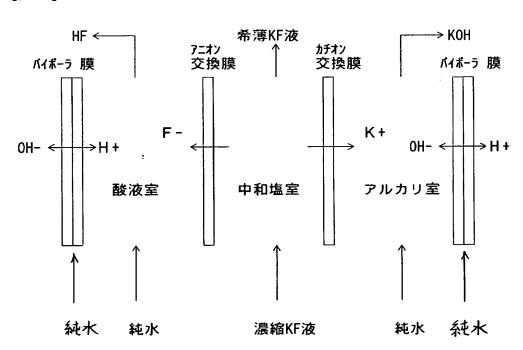
【図1】



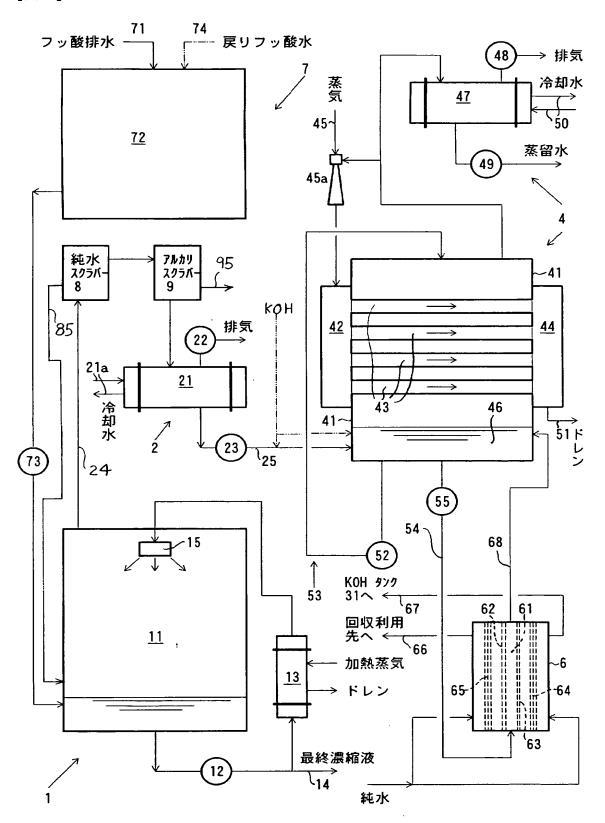
【図2】



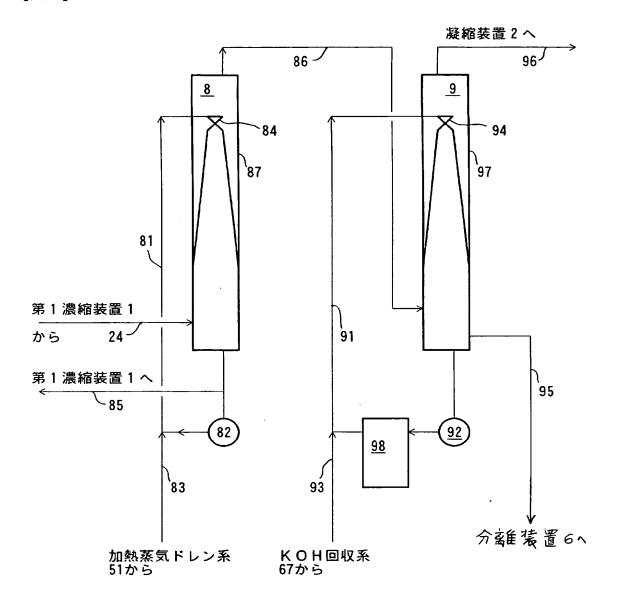
【図3】



【図4】

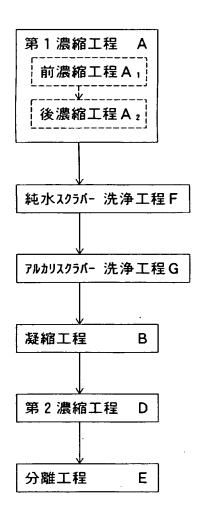


【図5】





【図6】







【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 廃棄物を発生させることなく、低い運転コストでフッ酸含有排水中のフッ酸及び水の両方を回収して有効に再利用できるようにフッ酸排水を処理する。

【解決手続】 本装置は、フッ酸排水を濃縮して再使用可能なフッ酸水にする第1濃縮装置1、そのときの発生蒸気を凝縮させる凝縮装置2、少量のフッ酸が蒸発して含まれる凝縮水をKOHで中和する中和装置3、中和液であるKF液を濃縮する第2濃縮装置4、濃縮KF液をフッ酸水とKOHと希薄KF液に分離してそれぞれ再使用可能にするバイポーラ膜分離装置6、等で構成されている。

【効果】 低濃度のフッ酸排水が10%以上の高濃度のフッ酸水として再使用可能になる。中和用のアルカリ及び水も再使用できる。従って、資源を回収し廃棄物の発生を無くすることができる。

【選択図】

図 1



認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-346465

受付番号

5 0 2 0 1 8 0 5 0 5 0

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0 0 9 5

作成日

平成14年11月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年11月28日



特願2002-346465

出願人履歴情報

識別番号

[000143972]

1. 変更年月日

1992年12月16日

[変更理由]

名称変更

住 所 氏 名 大阪府大阪市西淀川区御幣島6丁目7番5号

株式会社ササクラ



特願2002-346465

出願人履歴情報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社